

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication : **2 839 656**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②① N° d'enregistrement national : **02 05959**

⑤① Int Cl⁷ : B 01 D 61/36, B 01 D 71/02, A 23 L 2/08

⑫ **BREVET D'INVENTION** **B1**

⑤④ PROCÉDE D'EXTRACTION D'AU MOINS UN COMPOSÉ CONTENU DANS UN FLUIDE PAR
DIFFUSION À TRAVERS UNE MEMBRANE POREUSE.

②② Date de dépôt : 15.05.02.

③⑦ Priorité :

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : CENTRE DE COOPERATION
INTERNATIONALE EN RECHERCHE
AGRONOMIQUE POUR LE DEVELOPPEMENT
*Etablissement public à caractère industriel et
commercial — FR.*

⑦② Inventeur(s) : DORNIER MANUEL, BELLEVILLE
MARIE PIERRE, RIOS GILBERT, REYNES MAX,
SANCHEZ JOSÉ et VAILLANT FABRICE.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 21.11.03 Bulletin 03/47.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 25.03.05 Bulletin 05/12.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦③ Titulaire(s) : CENTRE DE COOPERATION INTERNATIONALE
EN RECHERCHE AGRONOMIQUE POUR LE
DEVELOPPEMENT, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE CNRS, UNIVERSITÉ MONTPELLIER II, ÉCOLE
NATIONALE SUPÉRIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER.

⑦④ Mandataire(s) : BEAU DE LOMENIE.

FR 2 839 656 - B1



PROCEDE D'EXTRACTION D'AU MOINS UN COMPOSE CONTENU DANS UN FLUIDE
PAR DIFFUSION A TRAVERS UNE MEMBRANE POREUSE

La présente invention concerne un procédé d'extraction d'au moins un composé contenu dans une première phase liquide ou gazeuse par diffusion à travers des membranes inorganiques poreuses.

Dans le cas où le composé extrait principalement est un composé majoritaire de ladite première phase, l'opération correspond en général à une concentration de ladite première phase. Si au contraire, le composé extrait principalement est un composé présent en faible concentration dans ladite première phase, l'opération correspond en général à une purification de ladite première phase.

Plus particulièrement la présente invention concerne un procédé d'extraction membranaire dans lequel on utilise une membrane poreuse dont une première face est placée au contact de ladite première phase liquide ou gazeuse et dont la deuxième face opposée est placée au contact d'une deuxième phase liquide ou gazeuse, au moins une desdites première ou deuxième phase étant liquide, les deux dites première et deuxième phases circulant tangentiellement contre ladite membrane, celle-ci permettant de mettre en contact lesdites première et deuxième phases sans qu'elles ne se mélangent, et ladite deuxième phase présentant une concentration plus faible du composé à extraire, celui-ci étant transféré de ladite première phase vers ladite deuxième phase par diffusion à travers les pores de ladite membrane poreuse,

Des procédés et des membranes de ce type sont connus de l'homme de l'art. Dans ces procédés, la différence de concentration du ou des composés à extraire régnant entre les dites première et deuxième phases constitue la force motrice du transfert de masse. Les composés à extraire sont transférés de la phase à forte concentration vers la phase extractante à faible concentration. La faible épaisseur de la membrane permet de générer localement un gradient de force élevée qui est favorable pour l'obtention de vitesse de transfert de masse élevée.

Selon un premier mode de réalisation, on établit le contact entre les deux phases sans qu'elles ne se mélangent en ayant recours à des phases non miscibles en établissant un contact liquide/gaz ou un contact liquide/liquide mais avec deux liquides non miscibles. (14).

Selon un autre mode de réalisation, on utilise une membrane non mouillable vis à vis des liquides qui sont à son contact de sorte que l'air ou un autre gaz à l'intérieur des pores reste enfermé et constitue une interface gazeuse entre lesdites première et deuxième phases liquides.

5 En particulier pour le traitement d'une solution liquide polaire, on utilise une membrane poreuse hydrophobe. Un procédé de ce type est bien connu de l'homme de l'art sous la dénomination de « distillation osmotique » ou « évaporation osmotique » (1-7). Ces procédés pouvant se faire à température ambiante et pression atmosphérique offrent l'avantage d'être très peu consommateurs d'énergie et donc peu coûteux.

10 On a plus particulièrement proposé l'utilisation des procédés d'évaporation osmotique ou distillation osmotique pour la concentration des jus de fruits (4-7). L'évaporation osmotique est un procédé permettant de concentrer des solutions aqueuses à température ambiante et à pression atmosphérique, la solution aqueuse circule d'un côté d'une membrane hydrophobe dont les pores sont remplis d'air tandis
15 qu'une solution saline très concentrée circule de l'autre côté, la différence de concentration induisant ainsi un transfert de vapeur d'eau à travers la membrane. Ce procédé permet de concentrer des solutions aqueuses à température ambiante et à pression atmosphérique. Il est plus particulièrement utilisé pour la concentration de jus de fruits.

20 Le phénomène physique gouvernant la concentration de la solution est l'évaporation naturelle de l'eau à l'interface solution à concentrer/pore de la membrane, et recondensation de la vapeur du côté de la solution saline, à l'interface pore/saumure. L'énergie restituée lors de la condensation de l'eau dans la saumure est transférée à travers la membrane, qui se comporte comme un échangeur de chaleur, pour réaliser
25 l'évaporation de l'eau de la phase à concentrer. Le bilan énergétique est nul, le procédé fonctionnant sans apport exogène d'énergie.

 Ce procédé d'évaporation osmotique ou distillation osmotique consiste donc à provoquer l'évaporation de l'eau par mise en contact d'une solution aqueuse avec une membrane poreuse hydrophobe ; l'eau évaporée est alors piégée sélectivement de
30 l'autre côté de la membrane par une solution saline très concentrée. La forte concentration de cette solution saline génère une pression osmotique particulièrement élevée, pouvant aller jusqu'à plus de $1,5 \cdot 10^5$ KPa. En raison de la grande avidité de cette

« saumure » pour l'eau, et sous effet de la forte différence de pression osmotique, l'eau est transportée à travers la membrane.

Dans les procédés de concentration membranaire de la technique antérieure, on utilise des membranes de nature organique constituée de polymères tel que PTFE (polytétrafluoroéthylène), PVDF (fluorure de polyvinylidène), PP (polypropylène), et autres dérivés et notamment des membranes constituées d'une mince couche de PTFE sur un support en polypropylène. Ces membranes organiques offrent l'avantage de présenter des caractéristiques hydrophobes.

Toutefois, les inventeurs ont observé que ces membranes poreuses organiques présentent plusieurs lacunes et inconvénients en particulier lorsque l'on passe au stade d'exploitation industrielle, ces membranes se révèlent fragiles au plan mécanique et également dégradables par de nombreux produits chimiques.

Par ailleurs, ces membranes polymères ne supportent pas une pression statique de travail élevée et surtout des pressions de travail différentes de chaque côté de la membrane, sauf à avoir recours à des membranes épaisses ce qui entraîne dans ce cas une diminution de vitesse de transfert du composé à extraire à travers les pores de la membrane, car la vitesse de transfert est inversement proportionnelle à l'épaisseur de membrane. C'est pourquoi les procédés d'extraction membranaire de la technique antérieure mettant en œuvre des membranes organiques, sont réalisés à pression atmosphérique, sans établir de gradient de pression statique entre les deux faces de la membrane pour éviter une déformation de celle-ci.

On connaît l'utilisation de membranes poreuses céramiques dans des procédés de filtration tels que l'ultrafiltration et la microfiltration. Dans ces procédés de filtration on établit une circulation forcée d'une phase en général liquide à travers la membrane, en établissant une forte différence de pression entre les deux faces de la membrane, ladite membrane retenant en amont les composés de taille plus grande que celle des pores (8-9). La membrane fait ici fonction de tamis sous l'effet d'un gradient de pression.

La fabrication des membranes poreuses en céramique est bien connue (8-13), ce matériau céramique est bien adapté pour la réalisation de membrane de géométrie plane ou tubulaire. Ces membranes céramiques présentent des pores dont les caractéristiques physiques sont particulières en ce sens qu'elles sont constituées par des empilements ou des agrégats de grains et sont préparées par frittage à haute température, les pores étant constitués par l'espace interstitiel entre les grains.

Pour la filtration de solutions polaires, on a décrit des membranes en matériaux céramiques revêtus de composés apolaires notamment à base de réactifs comprenant des groupes polyphosphazène ou silane (10).

5 On a également suggéré d'utiliser des membranes céramiques poreuses revêtues de composés hydrophobes dans d'autres procédés de transfert de gaz dans lesquels la force motrice de transfert est un important gradient de pression : il s'agit des procédés de pervaporation ou d'ozonation (11-13).

10 Dans le procédé de pervaporation, on utilise des membranes dites «denses» réalisées par dépôt d'un film continu de polymères organiques sur un support poreux en céramique, la porosité initiale du support céramique étant bouchée par le polymère organique et la diffusion à travers la membrane se fait par diffusion moléculaire dans le matériau solide c'est à dire diffusion entre les molécules dudit matériau solide et non pas à travers des pores.

15 Dans le procédé d'ozonation, on transfère le gaz, à savoir l'ozone, dans une phase liquide en le faisant passer à travers les pores de la membrane, sous l'effet d'un gradient de pression statique.

20 Les membranes céramiques présentent une tenue mécanique beaucoup plus importante que les membranes organiques poreuses, car elles sont incompressibles et indéformables, et supportent donc sans dommage des pressions de travail élevé et une installation avec de grandes surfaces membranaires, ce qui en facilite considérablement la mise en œuvre industrielle.

Par ailleurs, la stabilité chimique des membranes céramiques est très largement supérieure à celle des membranes organiques, ce qui facilite le transfert de produits corrosifs comme l'ozone dans un procédé d'ozonation.

25 Il n'a jamais été démontré ni même suggéré que ces membranes céramiques poreuses peuvent être mises en œuvre avantageusement dans des procédés d'extraction membranaire dans lesquels la force motrice principale du transfert de matière à travers la membrane n'est pas un gradient de pression mais un gradient de concentration dudit composé à extraire dans les fluides circulant de part et d'autre de la membrane, et ce
30 avec un flux de transfert relativement élevé, notamment supérieur à $1 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^2$, ce qui, compte tenu de la structure moléculaire des pores des membranes céramiques poreuses, ne découlait pas de manière évidente de l'état de la technique.

L'objectif de la présente invention est de fournir un procédé d'extraction membranaire dans lequel le transfert de matière se réalise principalement par une simple différence de concentration en composé(s) à extraire entre les phases situées de part et d'autre de ladite membrane, de manière à obtenir un flux de transfert en dit(s) composé(s) à travers la membrane à un taux de transfert suffisant pour envisager l'exploitation industrielle, et notamment un taux de transfert d'au moins $1 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^2$

Les inventeurs ont démontré qu'il est possible et avantageux de mettre en œuvre des membranes poreuses céramiques dans des procédés membranaires dans lesquels la force motrice de transfert de matière se réalise par un gradient de concentration du composé à extraire contenu dans les fluides de part et d'autre de la membrane, en atteignant des vitesses de transfert de matière à travers la membrane supérieure à $1 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^2$, voire supérieures à $2 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^2$.

Plus précisément la présente invention fournit un procédé membranaire d'extraction d'au moins un composé présent dans une première phase liquide ou gazeuse à l'aide d'une membrane poreuse dont une première face est placée au contact de la dite première phase et dont la deuxième face opposée est placée au contact d'une deuxième phase liquide ou gazeuse, au moins l'une des deux phases étant liquide, les deux dites première et deuxième phases circulant tangentielllement contre ladite membrane, celle-ci permettant de mettre en contact lesdites première et deuxième phases sans qu'elles ne se mélangent, laquelle deuxième phase présente une concentration plus faible dudit composé à extraire, ledit composé à extraire étant transféré de ladite première phase vers ladite deuxième phase par diffusion à travers les pores de ladite membrane principalement sous l'effet du gradient de concentration en dit(s) composés(s) à extraire entre lesdites première et deuxième phases.

Selon la présente invention, ladite membrane poreuse est une membrane en matériau céramique.

Selon une variante avantageuse de réalisation de l'invention, ladite membrane est revêtue sur au moins une de ses faces, de préférence sur ses deux faces, d'un revêtement qui rend ladite membrane non mouillable vis à vis des dites première et/ou respectivement deuxième phase liquide circulant à son contact. Ledit revêtement est réalisé sur la surface des grains formant la membrane et modifie peu la porosité initiale de celle-ci.

Ainsi, dans le cas de la mise en œuvre de deux phases liquides miscibles on peut éviter la pénétration de liquide dans le support poreux et éviter le mélange des deux phases respectivement placées au contact des deux faces de la membrane par la constitution d'un film gazeux correspondant à l'air contenu dans les pores. Et, la diffusion du composé à extraire à travers la membrane se fait par diffusion gazeuse comme mentionné précédemment. La notion de mouillabilité d'un solide comme la membrane, fait intervenir les interactions physico-chimiques du type hydrophobe-hydrophile entre la membrane et la phase liquide à son contact et dépend évidemment aussi de la taille et de la forme des pores. C'est pourquoi selon la présente invention, les pores doivent être de préférence de diamètre inférieure à $5\mu\text{m}$ pour conserver la non-mouillabilité de la membrane même avec un revêtement hydrophobe.

Les propriétés de surface de la membrane doivent être adaptées en fonction de la polarité du (ou des) liquide(s) en contact avec la membrane de façon à ce que la membrane ne soit pas mouillée par au moins un des liquides à son contact .

Pour le traitement de liquide polaire il est donc préférable que ladite membrane soit revêtue d'un revêtement hydrophobe, en particulier dans un procédé selon l'invention de type évaporation osmotique ou distillation osmotique dans lequel le composé à extraire est de l'eau, et on réalise une déshydratation de ladite première phase liquide qui est une solution aqueuse, à l'aide de ladite deuxième phase présentant une faible concentration en eau

Dans un mode de réalisation de ce procédé de déshydratation par évaporation osmotique, ladite deuxième phase liquide est une saumure à saturation. On entend ici par « saumure », une solution de sel, par exemple de CaCl_2 ou de MgCl_2 de préférence concentration supérieure à 5 mol.l^{-1} .

Comme mentionné précédemment, l'utilisation d'une membrane céramique permet également de mettre en œuvre des procédés d'extraction membranaire dans lesquels ladite deuxième phase est une phase gazeuse avec établissement d'une faible différence de pression par rapport à l'autre face de la membrane par création d'un vide partiel dans le compartiment de ladite deuxième phase gazeuse.

Dans ce mode de réalisation, ladite deuxième phase peut être une phase gazeuse à faible pression partielle de vapeur d'eau. On peut utiliser comme phase gazeuse de l'air sec ou un gaz inerte ou neutre à pression réduite, tel que CO_2 ou N_2 .

De même, lorsque le procédé selon l'invention s'applique à l'extraction d'un composé d'une première phase liquide vers une deuxième phase liquide par diffusion gazeuse à travers une membrane poreuse non mouillable, les pores de la membrane peuvent être remplis d'un gaz inerte ou neutre tel que CO_2 ou N_2 plutôt que par de l'air.

- 5 Toutefois, dans le cas de la mise en œuvre de deux fluides non-miscibles, à savoir deux liquides non-miscibles ou un gaz et un liquide, les pores de la membrane peuvent être remplis par un des deux fluides.

- 10 Les inventeurs ont découvert qu'il est possible d'augmenter encore le flux de transfert de matière à travers la membrane céramique par rapport à des membranes organiques de la technique antérieure, en établissant en plus dudit gradient de concentration, un faible gradient de pression, tout en conservant une faible épaisseur de membrane. Les propriétés mécaniques d'une membrane céramique permettent en effet d'établir un gradient de pression sur des membranes de faible épaisseur, à savoir de 10 à 100 μm sans risque de déformation de la membrane, alors que les procédés d'extraction
- 15 membranaire à l'aide de membranes organiques doivent être réalisés à pression atmosphérique et sans gradient de pression, notamment pour éviter ces déformations.

Avantageusement, on établit une différence de pression statique entre les deux faces de la membrane, consistant en une surpression de 0,1 à 1 bar (10 à 100 kPa) notamment de 0.2 à 0.6 bar du côté de ladite première phase.

- 20 Dans le cas où ladite deuxième phase est liquide, l'effet avantageux de cette différence de pression est surprenant. Les résultats observés sont vraisemblablement liés à la pénétration plus importante des liquides dans les pores : lorsque la différence de pression augmente de part et d'autre de la membrane le liquide situé dans le compartiment haute pression pénètre plus dans les pores ce qui diminue l'épaisseur de la
- 25 couche gazeuse contenue dans la membrane et donc augmente vraisemblablement les flux gazeux à travers la membrane. Dans le cas où ladite deuxième phase extractante est un gaz, une diminution de la pression du côté du gaz diminue la pression partielle du composé à extraire, notamment la pression partielle d'eau, et donc la concentration du composé dans la phase gazeuse ce qui contribue à augmenter davantage le gradient de
- 30 concentration entre les deux compartiments.

Selon la présente invention, le flux de transfert en dit(s) composés(s) à travers la membrane peut atteindre au moins $1 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^2$, de préférence au moins $2 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^2$, de préférence encore au moins $5 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^2$.

Dans un mode préféré de réalisation ladite membrane poreuse en céramique présente les caractéristiques suivantes :

- une épaisseur de 10 à 1000 μm , de préférence de 10 à 200 μm .
- un diamètre moyen de pores compris entre 0,01 et 5 μm de préférence de 0,1 à 1 μm ,
- une porosité volumique de ladite membrane est d'au moins 20%, de préférence de 30 à 80%.

On entend ici par « porosité volumique » la proportion du vide de la membrane.

Ces caractéristiques de membranes permettent d'obtenir des flux optimum de transfert dudit composé à extraire à travers la membrane, sans risque de pénétration de liquide dans les pores avec passage non souhaité de liquide à travers la membrane, et tout en conservant de bonnes propriétés de tenue mécanique de la membrane.

Dans un mode particulier de réalisation ladite membrane comprend un support céramique macroporeux revêtu d'une couche poreuse de céramique de pores de diamètres de 0,01 à 5 μm de préférence 0,1 à 1 μm et de porosité volumique d'au moins 20% de préférence de 30 à 80%. Ledit support macroporeux a alors pour fonction d'assurer la tenue mécanique de l'ensemble.

Lesdits matériaux céramiques sont constitués plus particulièrement d'un ou de plusieurs oxydes métalliques choisis notamment parmi l'alumine Al_2O_3 , la zircone ZrO_2 , le dioxyde de titane TiO_2 et la silice SiO_2 .

La présente invention s'applique plus particulièrement à la concentration de solution aqueuse comme les jus de fruits. Ladite première phase liquide est un jus de fruit et on réalise la concentration dudit jus de fruit par extraction de l'eau dudit jus de fruit.

Pour la concentration ou la purification de solution en général, le procédé selon l'invention permet de traiter le produit sans chauffage dans la mesure où le transfert de matière entre les deux compartiments de part et d'autre de la membrane est lié à une différence de concentration entre la phase à traiter et la phase extractante. Ainsi ce procédé est particulièrement intéressant pour le traitement des solutions thermosensibles. Les températures mises en œuvre étant le plus souvent inférieures à 35°C le produit traité ne subit pas de dégradations thermiques.

De façon classique afin de se placer dans des conditions favorables au transfert de matière à travers la membrane, les deux dites première et seconde phase de concentration différente en dit(s) composé(s) à extraire circulent tangentielle de part et d'autre de la membrane soit à co-courant soit à contre-courant.

- 5 De préférence, la vitesse de circulation tangentielle des dites première et deuxième phase (liquide ou gaz) comprise entre 0,1 et 10m.s⁻¹.

- Pour augmenter le transfert de composés à travers la membrane, on peut faire réagir le composé extrait immédiatement après passage dans ladite deuxième phase de manière à maintenir le gradient de force et donc la vitesse de transfert à valeur maximum, 10 la transformation dudit composé extrait peut se faire par réaction homogène dans ladite deuxième phase ou par réaction hétérogène si la membrane est utilisée comme support d'un catalyseur notamment.

- Lorsque ladite membrane est revêtue de composés hydrophobes, ceux-ci peuvent se présenter sous forme liquide ou solide et fixé à ladite membrane soit par liaison 15 covalente soit par interactions physico-chimiques faibles.

Plus particulièrement, ladite membrane céramique poreuse est revêtue d'un composé hydrophobe de type silane greffé au matériau céramique par une liaison siloxane, ou le composé hydrophobe est un composé polyphosphazène.

- Les silanes ont plus particulièrement une structure chimique du type Y-Si(O-R)₃, 20 les groupements R étant notamment H ou alkyle, notamment CH₃ ou CH₂-CH₃, et Y étant une chaîne hydrocarbonée. Ces composés sont greffés par liaisons covalentes siloxane S-O-Cer. (Cer.=céramique) qui s'établit entre un groupement OH du support céramique et le groupe siloxane du composé silane. Après greffage, c'est la nature de la chaîne Y et des groupes R qui détermine les propriétés de surface de la céramique greffée. Pour 25 obtenir une surface hydrophobe Y doit être apolaire et hydrophobe notamment en ce qui concerne les substituants présents sur la chaîne hydrocarbonée Y.

- Les composés polyphosphazène ont une structure polymérique linéaire ou cyclique de type - (P(Y)₂=N-)_n- ces composés polyphosphazène peuvent être greffés par des liaisons covalentes par réaction avec les groupements hydroxyles OH présents à la 30 surface du matériau céramique. La nature du groupement Y détermine également les propriétés hydrophobes de surface de la céramique greffée.

Dans un autre mode de réalisation, le revêtement hydrophobe est réalisé par dépôt d'un film lipidique sur ladite membrane.

A titre illustratif le film lipidique peut être obtenu à partir d'huile végétale ou toute autre matière grasse lipidique comprenant des triacylglycérols, des acides gras, des phospholipides, des glycolipides ou des stérols. L'application du film lipidique nécessite la dissolution préalable du constituant lipidique dans un solvant organique puis dépose par séchage et élimination du solvant organique tel que le dichlorométhane ou l'hexane.

De façon connue, la géométrie de la membrane peut être plane ou tubulaire.

Les surfaces utiles unitaires sont le plus souvent de l'ordre de 0,1 m² et dans les unités industrielles, plusieurs membranes sont installées en série ou en parallèle pour obtenir des surfaces totales de plusieurs m², voire plusieurs dizaines de m². Pour les membranes tubulaires, la longueur est voisine de 1 m dans la majorité des cas.

Enfin la présente invention a pour objet une installation industrielle utile pour la mise en œuvre d'un procédé selon l'invention caractérisé en ce qu'elle comprend une membrane poreuse en céramique telle que définie ci-dessus.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront à la lumière des exemples qui vont suivre.

Exemple 1

Des membranes commerciales tubulaires en alumine (Membrane Exekia®, longueur 25 cm, diamètres 7/10mm, diamètre de pore 0,8 µm) ont été traitées chimiquement de façon à modifier leurs propriétés de surface et notamment leur hydrophobicité. Dans ce cas la surface libre des grains composant chaque couche céramique a été modifiée en surface par le fournisseur de membranes par greffage de silanes pour assurer l'hydrophobicité du matériau.

Ces membranes sont ensuite placées dans un carter tubulaire adapté à la taille des membranes où l'on fait circuler en parallèle deux solutions : une saumure (CaCl₂, 5 mol.l⁻¹) et une solution aqueuse diluée à concentrer . Pour simplifier on utilise de l'eau pure. La saumure circule à l'intérieur du tube membranaire et l'eau à l'extérieur mais la configuration inverse est possible. La membrane sert donc d'interface aux 2 solutions et définit deux compartiments respectivement à l'intérieur et à l'extérieur des tubes membranaires.

Du fait de son traitement, la membrane n'est pas mouillée par les liquides et aucun des 2 fluides ne pénètre à l'intérieur des pores, cette zone est le siège d'un film de gaz à savoir de l'air. Cependant suite à la différence de concentration existant entre les 2 solutions en présence, on observe un transfert d'eau du compartiment dilué vers le
5 compartiment concentré. Ce flux de matière résulte d'une vaporisation des molécules d'eau côté solution diluée, puis du transfert en phase gaz de ces molécules à l'intérieur des pores et enfin à leur condensation coté saumure. Dans les conditions opératoires testées (pression voisine de la pression atmosphérique dans les deux compartiments, températures des fluides constantes et égales à 30 °C, vitesse de circulation de la
10 saumure variable et comprise entre 0,5 et 3 m.s⁻¹), les valeurs des flux d'eau mesurées sont de l'ordre de 0,8 kg.h⁻¹m⁻². Pour des vitesses de circulation élevées, les pertes de charge générées peuvent dans certains cas faire apparaître des ponts liquides dans les pores membranaires. Des solutés peuvent alors être échangés par diffusion en phase liquide entre les 2 compartiments ce qui n'est pas souhaitable.

15 Exemple 2

Des expériences similaires ont été réalisées en utilisant des membranes similaires à celles décrites dans l'exemple 1 mais avec un diamètre de pores de 0,2 µm. Les résultats obtenus sont équivalent en terme de flux d'eau. Cependant, pour des vitesses de circulation comprises entre 0,5 et 3 m.s⁻¹, la formation de ponts liquides n'a jamais été
20 observée.

Exemple 3

Des membranes identiques à celles mentionnées dans l'exemple 2 ont été utilisées pour étudier l'incidence de la température sur les flux évaporatoires. On procède dans les mêmes conditions que dans les exemples 1 et 2 sauf en ce qui concerne la température
25 dont la valeur maintenue constante pendant toute la durée d'un essai, est fixée successivement à 25, 30, 35 et 40 °C. Les flux d'eau augmentent de façon exponentielle avec la température et sont respectivement égaux à 0,5 ; 0,8 ; 1 et 1,7 kg.h⁻¹m⁻².

Exemple 4

Des membranes identiques à celles mentionnées dans l'exemple 2 ont été utilisées pour
30 étudier l'incidence de la pression sur les flux évaporatoires. Trois types d'essais différents ont été réalisés. Le premier type (Protocole 1) est réalisé dans les conditions similaires à celles des exemples 1 et 2 (à savoir une pression voisine de la pression atmosphérique dans les deux compartiments). Pour le deuxième (Protocole 2), on impose

une pression de 0,2 et de 0,3 bar identique dans chacun des compartiments. Enfin pour le troisième (Protocole 3), on impose dans le compartiment de la solution diluée une surpression de 0,3 bar par rapport à la pression du compartiment saumure.

Si l'on compare les performances des essais réalisés selon les protocoles 1 et 2, on constate que les flux opératoires sont multipliés par 4 ou 6 lorsque la pression des compartiments est respectivement égale à 0,2 ou 0,3 bar. Les conditions du protocole 3 conduisent à des résultats encore plus intéressants (flux évaporatoire multiplié par 7 par rapport au protocole 1). Mais dans ces conditions, les risques de formation de ponts liquides sont plus élevés.

10 Exemple 5

L'incidence de la nature chimique du support céramique a été évaluée au travers de l'expérience suivante. Des membranes Exekia® en oxyde de zirconium de mêmes forme et dimensions qu'à l'exemple 1 mais présentant des diamètres de pores de 0,1 μm ont été rendues hydrophobes grâce à un traitement identique à celui décrit dans les exemples ci-dessus. Les performances de ces membranes sont voisines de celles des membranes préparées à partir de supports céramiques à base d'alumine lorsque les pressions des 2 compartiments sont identiques. Mais si on applique une surpression coté compartiment dilué, les flux observés avec les membranes à base de zircone et d'alumine sont respectivement de l'ordre de 4 et 3 $\text{kg.h}^{-1}\text{m}^{-2}$.

20 Exemple 6

Une deuxième voie de traitement des membranes céramiques en vue de leur conférer un caractère hydrophobe a été explorée. Les silanes utilisés dans la première voie ont été remplacés par des polyphosphazènes. Des membranes céramiques identiques à celles utilisées pour réaliser les expériences décrites dans les exemples 1 et 2 ont ainsi été traitées et ont permis d'obtenir dans les conditions opératoires décrites dans l'exemple 1, des résultats moins intéressants : flux évaporatoires plus faibles ($< 0,5 \text{ kg.h}^{-1}\text{m}^{-2}$) et risque de formation de ponts liquides plus important.

Exemple 7

Une troisième voie de traitement pour rendre hydrophobes les membranes céramiques a été envisagée. Des supports céramiques identiques à ceux de l'exemple 1 ont été enduits d'un mélange huile de maïs / dichlorométhane en proportions variables puis mis à sécher à l'étuve à 70 °C pendant 1h. Les membranes ainsi traitées ont ensuite été caractérisées

dans les conditions opératoires suivantes : température des fluides constante et égale à 30 °C, vitesse de circulation de la saumure 1 m.s⁻¹, surpression dans le compartiment dilué comprise entre 0,2 et 0,6 bar.

- 5 Les résultats obtenus montrent que lorsque la fraction d'huile augmente dans le mélange, la surpression à appliquer pour observer un flux de matière entre les compartiments augmente. Ainsi, pour un mélange huile / dichlorométhane 25 / 75 (w / w), le flux évaporatoire est nul lorsque la surpression appliquée est de 0,3 et passe à 7 kg.h⁻¹.m⁻² lorsqu'elle est de 0,6 bar.

Exemple 8

- 10 Dans tous les exemples ci-dessus le transfert de matière résulte de l'existence d'une différence de concentration d'eau entre les 2 compartiments, cette différence étant générée par l'emploi d'une solution concentrée (saumure). On peut cependant envisager d'autre moyens pour la générer. Dans l'exemple décrit ci-dessous, on n'utilise plus de saumure, mais on crée un vide partiel dans le compartiment où circulait la saumure. Trois
- 15 membranes ont été testées dans cette configuration : une membrane en alumine avec des pores de 0,8 µm traitée avec des silanes (cf. exemple 1), une membrane en alumine 0,2 µm préparée selon le même traitement et une membrane en alumine traitée à l'huile de l'exemple 7. Pour les 3 cas, le vide généré varie de -0,1 à -0,6 bar. On observe l'apparition de ponts liquides dès que la dépression est égale à -0,4 bar dans le cas des
- 20 membranes préparées à partir des supports de 0,8 µm et ce, quelque soit le traitement de la membrane alors que pour la membrane préparée à partir d'un support de pores de 0,2 µm, ces ponts ne sont observés que lorsque la pression est inférieure à -0,6 bar.

- 25 Dans les cas des membranes préparées à partir des supports de pores de 0,8 µm, les flux évaporatoires sont pratiquement indépendants de la dépression appliquée et sont de l'ordre de 0,7 kg.h⁻¹.m⁻² pour les membranes traitées avec des silanes et de 1,4 kg.h⁻¹.m⁻² pour les membranes traitées avec l'huile. Par contre dans les cas des membranes préparées à partir des supports de pores de 0,2 µm, les flux évaporatoires augmentent avec la dépression appliquée et la possibilité de travailler avec un vide plus poussé sans risque de ponts liquides permet d'obtenir des flux de transfert de l'ordre 2 kg.h⁻¹.m⁻².

30 Exemple 9

Le procédé est appliqué à la concentration de jus de fruits à des températures comprises entre 20 et 35 °C en suivant les procédures décrites dans les exemples 1 à 8. Le transfert de l'eau contenu dans le produit vers la phase extractante conduit à la concentration de

l'extrait sec soluble du jus de fruits sans qu'il soit nécessaire de chauffer le produit. Sur divers jus de fruits d'extrait sec soluble initial compris entre 5 et 25 % (orange, fruit de la passion, ananas, mangue, camu-camu, banane, etc.) clarifiés ou contenant une teneur variable en pulpe, le procédé permet de concentrer le produit jusqu'à un extrait sec soluble final qui peut atteindre, selon le cas, 65 %. L'opération ne nécessitant pas de chauffer le produit traité, les qualités sensorielles (couleur, flaveur) et nutritionnelles (teneur en vitamine notamment C) du concentré élaboré sont supérieures à celles obtenues en utilisant les techniques classiques de concentration par évaporation thermique. Les flux d'eau mesurés lors de l'opération varient de 0,1 à au moins 4 kg.h⁻¹.m⁻² selon le produit traité (extrait sec soluble, viscosité, teneur en pulpe), le type de membrane mis en œuvre (type de céramique, diamètre moyen de pores, traitement de surface utilisé) et selon les conditions opératoires choisies (vitesse de circulation, température, pressions de part et d'autre de la membrane, nature et caractéristiques de la phase extractante, position de la phase extractante par rapport à la membrane).

15 Exemple 10

Tous les exemples ci-dessus sont relatifs à des opérations de concentration de solutions aqueuses suite au transfert de molécules d'eau à l'état gazeux à travers la membrane ; cette opération est possible grâce à l'utilisation d'une membrane rendue hydrophobe et d'une phase extractante présentant une concentration de l'eau plus faible que celle de la solution à traitée. On peut avec le même type d'installation, envisager l'extraction de solutés ou de solvant contenus dans toute autre solution, en adaptant le traitement de la membrane de façon à la rendre non mouillante par la ou les solutions qui sont à son contact et en générant de part et d'autre de la membrane une différence potentiel de transfert liée à une différence de concentration.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1- COUREL,M., TRONEL-PEYROZ, E., RIOS, G.M, DORNIER, M. et REYNES, M 2001.
The problem of membrane characterisation for the process of osmotic evaporation
Desalination, 140, 15-25

- 5 2- COUREL,M., DORNIER, M., HERRY, J.M., RIOS, G.M, DORNIER, M. et REYNES, M
2000
Effect of operating conditions on water transport during the concentration of sucrose
solutions by osmotic distillation.*J. of Membrane Science*, 170(2), 281-289

- 3- COUREL, M., DORNIER, M. RIOS, G.M et REYNES M.2000

- 10 4- COUREL, M., RIOS, G.M., DORNIER, M., REYNES, M. REYNES, M., et DEBLAY, P.
1966
La concentration de jus de fruits par évaporation osmotique XIème Colloque Université-
15 *Industrie : Les Membranes et Techniques Séparatives*, Toulouse, 13 Juin, C/61-67

- 5- DEBLAY, P. 1991
Procédé de déshydratation au moins partielle d'une composition aqueuse et dispositif
pour mettre en œuvre le procédé. Brevet FR 91 13013

- 6- SHAW, P. LEBRUN, M., DORNIER, M., DUCAMP, M.N., COUREL, M. et REYNES, M.
20 2001
Evaluation of concentrated orange and passionfruit juices prepared by osmotic
evaporation. *Lebensmittel. Wissenschaft und- Technologie*, 34 (2), 60-65

- 7- VAILLANT, F., JEANTON, E., DORNIER, M., O'BRIEN, G.M., REYNES, M. et
DECLOUX, M., 2001

- 25 8- Concentration of passionfruit juice on an industrial pilot scale using osmotic evaporation
J. of Food Engineering, 47 (3), 195-202

- 8- MULDER M. 1991
Basic principles of membrane technology. Kluwer Academic Pub., Dordrecht (NL)
- 9- CHERYAN M. 1998
Ultrafiltration and microfiltration handbook. Technomic Pub. Lancaster (PA-USA)
- 5 10- Brevet US 5,238,569
- 11- Brevet CA 2,023,691
- 12- SAAD ALAMI – YOUNSSI et al.
Grafting δ alumina microporous membrane by organosilane: characterisation by pervaporation.
10 *Journal of Membrane Science* 145 (1998) 27-36
- 13- PICARD C. et al.
Grafting of ceramic membranes with fluorinated silans
Separation and Purification Technology 25 (2001) 65-69
- 14- Pierre F.X., SOUCHON I., MARIN M. 2001.
- 15 Recovery of sulfur aroma compounds using membrane-based solvent extraction, *J. of Membrane Science* 187: 239-253.

REVENDEICATIONS

- 1 Procédé d'extraction d'au moins un composé présent dans une première phase liquide ou gazeuse à l'aide d'une membrane poreuse dont une première face est placée au contact d'une dite première phase liquide ou gazeuse et dont la deuxième face opposée est placée au contact d'une deuxième phase liquide ou gazeuse, au moins une des deux dites première et deuxième phase étant liquide, les deux dites première et deuxième phases circulant tangentiellement contre ladite membrane, celle-ci permettant de mettre en contact lesdites première et deuxième phases sans qu'elle ne se mélangent, ladite deuxième phase présentant une concentration dudit composé plus faible par rapport à celle de ladite première phase, ledit composé à extraire étant transféré de ladite première phase vers ladite deuxième phase par diffusion à travers les pores de ladite membrane poreuse, principalement sous l'effet du gradient de concentration en dit(s) composé(s) à extraire entre lesdites première et deuxième phases, procédé caractérisé en ce que ladite membrane poreuse est une membrane en matériau céramique, et on établit une différence de pression statique entre les deux faces de la membrane, consistant en une surpression de 0,1 à 1 bar du côté de ladite première phase.
- 2 Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que ladite membrane est revêtue sur au moins une de ses faces, de préférence sur ses deux faces, d'un revêtement qui rend ladite membrane non mouillable vis à vis des dites première et/ou deuxième phase liquide circulant à son contact.
- 3 Procédé selon la revendication 1 à 2 caractérisé en ce que ledit composé à extraire est l'eau, et on réalise une déshydratation de ladite première phase liquide qui est une solution aqueuse, à l'aide de ladite deuxième phase présentant une faible concentration en eau.
- 4 Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que ladite deuxième phase liquide est une solution de saumure à saturation.
- 5 Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que ladite deuxième phase est une phase gazeuse à faible pression partielle de vapeur d'eau.
- 6 Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que le flux de transfert en dit(s) composé(s) à travers la membrane est d'au moins $1 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ de préférence d'au moins $2 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, de préférence encore d'au moins $5 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$

- 7 Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce qu'on réalise un traitement à température ambiante, notamment à température inférieure à 35°C et ladite première phase liquide est une solution thermosensible comprenant des composés susceptibles d'être dégradés par chauffage.
- 5 8 Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que ladite première phase liquide est un jus de fruit et on réalise la concentration dudit jus de fruit par extraction de l'eau dudit jus de fruit
- 9 Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que la vitesse de circulation tangentielle desdites première et deuxième phase est comprise entre 0,1 et 10 m.s⁻¹.
- 10 10 Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce qu'il présente un diamètre moyen de pores compris entre 0,01 et 5 µm de préférence 0,1 à 1 µm
- 11 Procédé selon l'une des revendications 1 ou 10 caractérisé en ce que la porosité volumique de ladite membrane est d'au moins 20%, de préférence de 50% à 80%.
- 15 12 Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisé en ce que ladite membrane présente une épaisseur de 10 à 1000 µm, de préférence de 10 à 200 µm.
- 13 Procédé selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisé en ce que ladite membrane comprend un support céramique macroporeux revêtu d'une couche poreuse céramique de pores de diamètres de 0,01 à 5 µm de préférence de 0,1 à 1 µm et de 20 porosité volumique d'au moins 20% de préférence de 30% à 80%.
- 14 Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le dit matériau céramique comprend un ou plusieurs oxyde métallique choisi parmi Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂ et SiO₂.
- 15 Procédé selon l'une des revendications 1 à 14 caractérisé en ce que ladite 25 membrane est revêtue de composés hydrophobes se présentant sous forme liquide ou solide et fixés à ladite membrane soit par liaison covalente soit par interactions physico chimiques faibles.
- 16 Procédé selon la revendication 15 caractérisé en ce que ladite membrane 30 céramique poreuse est revêtue d'un composé hydrophobe de type silane greffé au support céramique par une liaison siloxane.

- 17 Procédé selon la revendication 15 ou 16 caractérisé en ce que le composé est un composé polyphosphazène.
- 18 Procédé selon la revendication 15 caractérisé en ce que le revêtement hydrophobe est réalisé par dépôt d'un film lipidique sur ladite membrane
- 5 19 Procédé selon l'une des revendications 1 à 18 caractérisé en ce que ladite membrane est sous forme d'une paroi plane ou tubulaire.
- 20 Installation industrielle utile pour la mise en œuvre d'un procédé selon l'une des revendications de 1 à 19 caractérisée en ce qu'elle comprend une membrane poreuse en céramique telle que définie dans l'une des revendications 1, 2 et 10 à 19.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-17 et R.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

Après l'accomplissement de la procédure prévue par les textes rappelés ci-dessus, le brevet est délivré. L'Institut National de la Propriété Industrielle n'est pas habilité, sauf dans le cas d'absence **manifeste** de nouveauté, à en refuser la délivrance. La validité d'un brevet relève exclusivement de l'appréciation des tribunaux.

L'I.N.P.I. doit toutefois annexer à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention. Ce rapport porte sur les revendications figurant au brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ÉTABLISSEMENT DU PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

- ☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.
- ☐ Le demandeur a maintenu les revendications.
- ☒ Le demandeur a modifié les revendications.
- ☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n' étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.
- ☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.
- ☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITÉS DANS LE PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

- ☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.
- ☒ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.
- ☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.
- ☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1.ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION	
Référence des documents (avec indication, le cas échéant, des parties pertinentes)	Revendications du brevet concernées
<p>WO 93 22036 A (TYGOLA PTY.LTD) 11 novembre 1993 (1993-11-11) * page 5, ligne 16,17; revendication 1 *</p> <p>DE 197 22 902 A (INSTITUT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE BERLIN-ADLERSHOF EV) 3 décembre 1998 (1998-12-03) * page 2, ligne 3,4,23-27,49-59; revendications *</p> <p>US 6 383 386 B1 (CH.HYING ET AL) 7 mai 2002 (2002-05-07) * revendications 1,2,4,16,27-29; figure *</p> <p>US 5 066 398 A (R.SORIA ET AL) 19 novembre 1991 (1991-11-19) * colonne 2, ligne 1-42; revendications 1-4 *</p> <p>US 5 238 569 A (R.SORIA ET AL) 24 août 1993 (1993-08-24) * revendications; exemples 3,6 *</p> <p>EP 0 320 033 A (HOOGOVS GROEP B.V.) 14 juin 1989 (1989-06-14) * revendications 1-6,12-15 *</p>	<p>1,20</p> <p>2,14,15,16,19,20</p> <p>1,2,18,20</p> <p>1,10,12,14,17,20</p> <p>14,17,19,20</p> <p>10,12,14,15,16,20</p>
2.ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL	
<p>US 4 781 837 A (M.S.M.LEFEBVRE) 1 novembre 1988 (1988-11-01)</p> <p>US 5 824 223 A (A.SH.MICHAELS ET AL) 20 octobre 1998 (1998-10-20) * revendications *</p> <p>US 6 299 777 B1 (J.J.BOWSER) 9 octobre 2001 (2001-10-09)</p> <p>US 5 382 365 A (PH.DEBLAY) 17 janvier 1995 (1995-01-17)</p>	
3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES	
Référence des documents (avec indication, le cas échéant, des parties pertinentes)	Revendications du brevet concernées
NEANT	